



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 33 978 A 1**

⑨ Int. Cl.⁶:
C 23 C 22/12
C 23 C 22/18

⑦ Aktenzeichen: 197 33 978.6
② Anmeldetag: 6. 8. 97
④ Offenlegungstag: 11. 2. 99

DE 197 33 978 A 1

⑦ **Anmelder:**
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ **Erfinder:**
Mayer, Bernd, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Kuhm,
Peter, Dr., 40724 Hilden, DE; Balboni, Pietro,
Bologna, IT; Senner, Markus, 40625 Düsseldorf, DE;
Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 40764 Langenfeld,
DE; Geke, Jürgen, Dr., 40225 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Mit N-Oxiden beschleunigtes Phosphatierverfahren
⑤ Saure, wäßrige Phosphatlösung, enthaltend 0,2 bis 3 g/l Zinkionen, 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-} sowie als Beschleuniger 0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids. Vorzugsweise ist das N-Oxid ausgewählt aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine, insbesondere aus Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid.

DE 197 33 978 A 1

Die Erfindung betrifft eine Phosphatierlösung, ein Phosphatierkonzentrat sowie ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wässrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, und Phosphationen sowie mindestens ein organisches N-Oxid enthalten, sowie deren Anwendung als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen. Ein wesentlicher Parameter in diesen Niedrig-Zink-Phosphatierbädern ist das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen, das üblicherweise im Bereich > 12 liegt und Werte bis zu 30 annehmen kann.

Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können. Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l. Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dient Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l Hydroxylamin zugegeben werden.

Die Verwendung von Hydroxylamin und/oder seinen Verbindungen zum Beeinflussen der Form der Phosphatkristalle ist aus einer Reihe von Offenlegungsschriften bekannt. Die EP-A-315 059 gibt als besonderen Effekt der Verwendung von Hydroxylamin in Phosphatierbädern die Tatsache an, daß auf Stahl auch dann noch die Phosphatkristalle in einer erwünschten säulen- oder knotenartigen Form entstehen, wenn die Zinkkonzentration im Phosphatierbad den für Niedrig-Zink-Verfahren üblichen Bereich übersteigt.

Hydroxylamin weist den großen verfahrenstechnischen Vorteil auf, daß es sich im allgemeinen im Phosphatierbad und in Phosphatierkonzentraten nicht von selbst zersetzt. Damit sind Phosphatierbadkonzentrate und Ergänzungslösungen für Phosphatierbäder herstellbar, die die erforderlichen Beschleunigungsmengen direkt enthalten. Eine aufwendige getrennte Nachdosierung, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Nitrit oder von Wasserstoffperoxid als Beschleuniger erforderlich ist, kann damit entfallen. Enthält die Phosphatierlösung jedoch Kupferionen, wozu derzeit ein technischer Trend besteht, zersetzt sich Hydroxylamin allmählich unter dem katalytischen Einfluß dieser Ionen. In diesem Fall muß der Beschleuniger dem Phosphatierbad getrennt und in erhöhten Mengen zugegeben werden. Daher besteht ein Bedarf an neuen Beschleunigern, die sich ähnlich wie Hydroxylamin in Phosphatierbädern, deren Konzentrate und Ergänzungslösungen einarbeiten lassen, ohne daß sie sich in kurzer Zeit zersetzen. Diese Eigenschaft sollen sie auch dann noch haben, wenn Kupferionen zugegen sind.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Phosphatierverfahren zur Verfügung zu stellen, das die Vorteile Hydroxylamin-beschleunigter Verfahren, jedoch nicht dessen Nachteile hinsichtlich Zersetzung in Gegenwart von Kupferionen aufweist. Das Phosphatierverfahren soll im Spritz-, Spritztauch- oder Tauchverfahren anwendbar sein.

Die Erfindung betrifft demgemäß eine saure, wässrige Phosphatierlösung, enthaltend 0,2 bis 3 g/l Zinkionen 3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-} sowie Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Beschleuniger 0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids enthält.

Dabei sind solche organischen N-Oxide bevorzugt, die ein gesättigtes, ungesättigtes oder aromatisches fünf- oder sechsgliedriges Ringsystem aufweisen und bei denen das N-Atom des N-Oxids Bestandteil dieses Ringsystems ist. Beispiele derartiger Verbindungen sind die N-Oxide substituierter oder unsubstituierter Pyrrole, Imidazole, Oxazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Oxazine oder deren Hydrierungsprodukten, die gesättigte oder teilweise ungesättigte Ringe aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine wie insbesondere Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid. Letzteres ist insbesondere bevorzugt.

Dabei kann die Phosphatierlösung eines oder mehrere dieser N-Oxide enthalten. Die Gesamtkonzentration der N-Oxide in der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 g/l und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 2 g/l. Bei geringeren Konzentrationen läßt der beschleunigende Effekt nach, höhere Konzentrationen schaden nichts, bringen jedoch keinen technischen Vorteil und sind daher ökonomisch nachteilig.

Phosphatierbäder enthalten außer Zinkionen in der Regel Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumionen zur Einstellung der freien Säure.

Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Phosphatiergebiet geläufig. Die in dieser Schrift gewählte Bestimmungsmethode der freien Säure sowie der Gesamtsäure wird im Beispielpart angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 35 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Zink-Gehalte sind vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 g/l und insbesondere von 0,5 bis 1,5 g/l, wie sie für Niedrig-Zink-Verfahren üblich sind. Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 10 und 20 ist besonders bevorzugt.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren Phosphatierlösungen eingesetzt, die weitere ein- oder zweiwertige Metallionen enthalten, die sich erfahrungsgemäß günstig auf die Lackhaftung und den Korrosionsschutz der hiermit erzeugten Phosphatschichten auswirken. Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung vorzugsweise zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen:

- 0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
- 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
- 0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
- 0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).

Erwünschtenfalls können die Phosphatierlösungen etwa zusätzlich Nickelionen enthalten. Aus gesundheitlichen und ökologischen Gründen werden jedoch Phosphatierbäder bevorzugt, die möglichst geringe Gehalte an Nickelionen aufweisen oder erwünschtenfalls auch Nickel-frei sein können. Beispielsweise enthält die erfindungsgemäße Phosphatierlösung in einer bevorzugten Ausführungsform außer Zinkionen als zusätzliche Kationen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l, insbesondere nicht mehr als 0,001 g/l Nickelionen. Wünscht man jedoch an der herkömmlichen Triktion-Technologie festzuhalten, können erfindungsgemäße Phosphatierbäder eingesetzt werden, die außer Zinkionen 0,1 bis 4 g/l Manganionen und zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthalten. In welcher Form die Kationen in die Phosphatierbäder eingebracht werden ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Kationenquelle Oxide und/oder Carbonate zu verwenden.

Bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen hat es sich als günstig erwiesen, den Nitratgehalt des Phosphatierbades auf maximal 0,5 g/l zu begrenzen. Hierdurch wird das Problem der sogenannten Stüppchenbildung unterdrückt und der Korrosionsschutz insbesondere bei Verwendung nickelfreier Phosphatierbäder verbessert. Besonders bevorzugt sind Phosphatierbäder, die kein Nitrat enthalten.

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils berechnet als F^- , zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die erfindungsgemäßen Phosphatierbäder von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt.

Prinzipiell können Phosphatierbäder durch Auflösen der einzelnen Komponenten im Wasser im erwünschten Konzentrationsbereich direkt vor Ort hergestellt werden. In der Praxis ist es jedoch üblich, Konzentrate einzusetzen, die die einzelnen Bestandteile im erwünschten Mengenverhältnis enthalten und aus denen vor Ort durch Verdünnen mit Wasser das einsatzfähige Phosphatierbad hergestellt wird oder die als Ergänzungslösung einem arbeitenden Phosphatierbad zugegeben werden, um den Verbrauch der Wirkkomponenten auszugleichen. Derartige Phosphatierkonzentrate sind jedoch zur Stabilisierung stark sauer eingestellt. Nach Verdünnen mit Wasser muß daher das öfteren der pH-Wert und/oder die freie Säure auf den erwünschten Bereich abgestumpft werden. Hierzu werden alkalisch wirkende Substanzen wie beispielsweise Natronlauge oder Natriumcarbonat oder basische Salze bzw. Hydroxide von Ca, Mg, Zn zugegeben.

Demgemäß betrifft die Erfindung ebenfalls ein wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 ergibt.

Weiterhin umfaßt die Erfindung ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium. Die genannten Materialien können, wie es im Automobilbau zunehmend üblich wird, auch nebeneinander vorliegen. Man bringt die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon mit der erfindungsgemäßen Phosphatierlösung in Kontakt. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60°C.

Das Phosphatierverfahren kann zur Phosphatierung von Bändern aus Stahl oder verzinktem Stahl in Bandanlagen eingesetzt werden. Die Phosphatierzeiten liegen dabei im Bereich von etwa 3 bis etwa 20 Sekunden. Das Verfahren kann jedoch insbesondere im Automobilbau eingesetzt werden, wo Behandlungszeiten zwischen 1 und 8 Minuten üblich sind. Es ist insbesondere zur Behandlung der genannten Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotacklackierung gedacht. Das Phosphatierverfahren ist als Teilschritt der technisch üblichen Vorbehandlungskette zu sehen. In dieser Kette sind der Phosphatierung in der Regel die Schritte Reinigen/Entfetten, Zwischenspülen und Aktivieren vorgeschaltet, wobei die Aktivierung üblicherweise mit titanphosphat-haltigen Aktivierungsmitteln erfolgt. Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann, gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung, eine passivierende Nachbehandlung folgen. Für eine solche passivierende Nachbehandlung sind chromsäure-haltige Behandlungsbäder weit verbreitet. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes sowie aus Entsorgungsgründen besteht jedoch die Tendenz, diese chromhaltigen Passivierungsbäder durch chromfreie Behandlungsbäder zu ersetzen. Hierfür sind rein anorganische Bäder, insbesondere auf der Basis von Zirkonverbindungen, oder auch organische Bäder, beispielsweise auf Basis von Poly(vinylphenolen), bekannt. Beim Einsatz von Phosphatierlösungen, die weder Nickel- noch Kupferionen enthalten, kann eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes erzielt werden, wenn man den Bädern zur passivierenden Nachbehandlung Kupfer- oder Silberionen zusetzt. Beispielsweise können passivierende Nachspüllösungen eingesetzt werden, die 0,001 bis 10 g/l Kupferionen enthalten und die erwünschtenfalls frei sein können von weiteren passivierend wirkenden Komponenten. Zwischen dieser Nachpassivierung und der sich üblicherweise anschließenden Elektrotacklackierung wird in der Regel eine Zwischenspülung mit vollentsalztem Wasser durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren sowie Vergleichsverfahren wurden an Stahlblechen (St 1405), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender, in der Karosseriefertigung üblicher, Verfahrensgang als Spritzverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline® 1559, Henkel KGaA), Ansatz 4% in Stadtwasser, 60°C, 4 Minuten.
2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel (Fixodine® 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,2% in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Phosphatieren mit Phosphatbädern folgender Zusammensetzung:
 - 1,0 g/l Zn^{2+}
 - 0,8 g/l Mn^{2+}
 - 0,5 g/l Ni^{2+}
 - 0,05 g/l Fe^{2+}
 - 14 g/l Phosphat, berechnet als PO_4^{3-}
- Beschleuniger laut Tabelle 1
- pH: 3,3; Freie Säure: 0,9; Gesamtsäure: 23
- Temperatur: 55°C; Behandlungszeit: 3 Minuten Spritzen.
- Unter Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.
5. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
6. Trockenblasen mit Preßluft.

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5%-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50 942.

Beschleuniger und Phosphatierungsergebnisse

Beisp. Nr.	Beschleuniger	Konzentra- -tion (g/l)	Schichtge- wicht (g/m ²)	optisches Schichtbild ¹⁾
Vergl.1	ohne		1,5	-
Vergl.2	Hydroxylammo- niumsulfat	2,0	3,3	++
Beisp.1	N-Methylmorpholin-N- Oxid	0,5	4,9	+
Beisp.2	N-Methylmorpholin-N- Oxid	1	3,1	++
Beisp.3	4-Picolin-N-Oxid	0,5	4,4	+
Beisp.4	4-Picolin-N-Oxid	1	3,5	++
Beisp.5	Pyridin-N-Oxid	0,5	4,5	+
Beisp.6	Pyridin-N-Oxid	1	3,8	+
Beisp.7	Pyridin-N-Oxid	1,5	2,9	++

¹⁾ Schichtbild:

- sehr grobkristallin, ungleichmäßig, nicht geschlossen
- + grobkristallin, leicht ungleichmäßig, nur teilweise geschlossen
- ++ feinkristallin, gleichmäßig, geschlossen

Die Beschleunigungswirkung und die Beständigkeit der erfindungsgemäßen Beschleuniger wurde in nickelfreien, kupferhaltigen Phosphatierbädern geprüft. Der allgemeine Verfahrensgang entsprach dabei den Beispielen 1 bis 7. Zur Phosphatierung wurden Bäder folgender Zusammensetzung eingesetzt:

1,0 g/l Zn²⁺

0,8 g/l Mn²⁺

0,007 g/l Cu²⁺

0,01 g/l Fe²⁺

15 g/l Phosphat, berechnet als PO₄³⁻

Beschleuniger laut Tabelle 2

pH: 3,3 Freie Säure: 0,9 Gesamtsäure: 25

Temperatur: 55°C Behandlungszeit: 3 Minuten Spritzen.

Um die Stabilität der erfindungsgemäßen Beschleuniger gegenüber Kupferionen zu testen, wurde die Konzentration der Beschleuniger unmittelbar nach Ansetzen des Phosphatierbads gemessen. Sofort anschließend wurden jeweils 3 Stahlbleche phosphatiert. Die Phosphatierungsergebnisse sind in der Tabelle 2 eingetragen. Nach der Phosphatierung der 3 Probebleche wurde das Phosphatierbad bei einer Temperatur von 55°C für eine Zeitdauer von 24 Stunden mit einem Magnetrührer so stark gerührt, daß durch den Rührtrichter Luft in das Phosphatierbad einzogen wurde. Danach wurde die Konzentration des Beschleunigers erneut bestimmt.

Die Bestimmung von Hydroxylamin erfolgte nach der im Stand der Technik üblichen Aceton-Methode: Man stellt (1) die 1 : 20 verdünnte Badlösung mit 0,1 N NaOH auf einen pH-Wert von 3,76 ein, gibt 10 ml Aceton zu und stellt (2) erneut mit 0,1 N NaOH auf pH 3,76. Verbrauch (2) in ml \times 0,033 = % Hydroxylamin im Bad. In Tabelle 2 ist der Gehalt auf Hydroxylammoniumsulfat umgerechnet.

Die N-Oxide wurden mit Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.

Beschleuniger, Beschleunigerstabilität, Phosphatierungsergebnisse

Beisp. Nr.	Beschleuniger	Anfangskonzentration (g/l)	Konzentration nach Alterung (g/l)	optisches Schichtbild ¹⁾	Schichtgewicht (g/l)
Vergl.3	Hydroxylaminsulfat	2 g/l	-	++	3,7
Vergl.4	Hydroxylaminsulfat	1,5	-	++	4,0
Beisp.8	N-Methylmorpholin-N-oxid	2,0	1,9	++	3,1
Beisp.9	N-Methylmorpholin-N-oxid	1,5	1,45	++	3,2
Beisp.10	N-Methylmorpholin-N-oxid	1,0	0,9	++	3,0
Beisp.11	4-Picolin-N-oxid	2,5	2,4	++	2,9
Beisp.12	4-Picolin-N-oxid	1,5	1,4	++	3,4
Beisp.13	4-Picolin-N-oxid	0,75	0,7	++	4,1
Beisp.14	4-Picolin-N-oxid	0,4	0,4	+	4,5

¹⁾ vergl. Tabelle 1

Patentansprüche

1. Saure, wäßrige Phosphatierlösung, enthaltend
0,2 bis 3 g/l Zinkionen

3 bis 50 g/l Phosphationen, berechnet als PO_4^{3-}

sowie Beschleuniger, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Beschleuniger
0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids enthält.

2. Phosphatierlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische N-Oxid ein gesättigtes, ungesättigtes oder aromatisches fünf- oder sechsgliedriges Ringsystem aufweist und das N-Atom des N-Oxids Bestandteil dieses Ringsystems ist.

3. Phosphatierlösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische N-Oxid ausgewählt ist aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyrrole, Imidazole, Oxazole, Pyridine, Pyrimidine, Pyrazine, Oxazine oder deren Hydrierungsprodukten.
4. Phosphatierlösung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Oxid ausgewählt ist aus N-Oxiden substituierter oder unsubstituierter Pyridine und Morpholine, insbesondere aus Pyridin-N-Oxid, 2-Methylpyridin-N-Oxid, 4-Methylpyridin-N-Oxid, Morpholin-N-Oxid und N-Methylmorpholin-N-Oxid.
5. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,3 bis 2 g/l des organischen N-Oxids enthält.
6. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:
- 0,1 bis 4 g/l Mangan(II),
0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),
0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),
0,002 bis 0,2 g/l Kupfer(II),
0,1 bis 2 g/l Cobalt(II).
7. Phosphatierlösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen und 0,002 bis 0,2 g/l Kupferionen und nicht mehr als 0,05 g/l Nickelionen enthält.
8. Phosphatierlösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 4 g/l Manganionen sowie zusätzlich 0,1 bis 2,5 g/l Nickelionen enthält.
9. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,4 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l Zinkionen enthält.
10. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 0,5 g/l Nitrationen enthält.
11. Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich freies und/oder komplexes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 750 mg/l freies Fluorid, jeweils gerechnet als F^- , enthält.
12. Wäßriges Konzentrat, das nach Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 10 und 100 und gegebenenfalls Einstellen des pH-Wertes auf einen Arbeitsbereich zwischen 2,5 und 3,6 eine Phosphatierlösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 ergibt.
13. Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aus Aluminium, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen oder durch eine Kombination hiervon für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer Phosphatierlösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in Berührung bringt.